

PAT-NO: JP362246590A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62246590 A
TITLE: DITHIOPHENOLATE BASED COMPLEX AND OPTICAL
RECORDING
MEDIUM CONTAINING SAID COMPLEX
PUBN-DATE: October 27, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MAEDA, SHUICHI

KUROSE, YUTAKA

OZAWA, TETSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsubishi chem ind ltd

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61087140

APPL-DATE: April 17, 1986

INT-CL (IPC): C07F015/04, G11B007/24

US-CL-CURRENT: 556/20

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I
[R<SP>1</SP>∼R<SP>4</SP>
represent H, halogen atom or alkyl; R<SP>5</SP>∼R<SP>8</SP>
represent
(substituted) alkyl or aryl; M represents metal].

EXAMPLE: Bis(1-methyl-3,4-dithiophenolate)nickel methyl triphenyl
phosphonium expressed by formula II.

USE: An optical recording medium.

PREPARATION: For example, a dithiol derivative expressed by
formula III
(example; toluene-3,4-dithiol, etc.) is reacted with a metal halide

expressed
by the formula MX_2 (X represents halogen atom such as Cl,
Br, I, etc.)
and then reacted with a phosphonium salt expressed by formula IV
(example;
methyltriphenylphosphonium bromide, etc.).

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑪ Int.Cl.⁴C 07 F 15/04
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

6917-4H
A-8421-5D

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジチオフェノレート系錯体及び同錯体を含有する光学記録媒体

⑮ 特 願 昭61-87140

⑯ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑰ 発 明 者 前 田 修 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内⑱ 発 明 者 黒 瀬 裕 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内⑲ 発 明 者 尾 澤 鉄 男 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

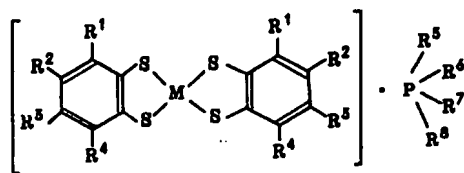
明 細 書

1. 発明の名称

ジチオフェノレート系錯体及び同錯体を含
有する光学記録媒体

2. 特許請求の範囲

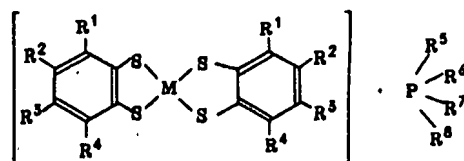
1) 一般式



(式中、 R^1, R^2, R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 R^5, R^6, R^7 及び R^8 はそれぞれ置換基若しくは置換原子を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 M は金属原子を示す。)

で表わされるジチオフェノレート系錯体。

2) 一般式



(式中、 R^1, R^2, R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 R^5, R^6, R^7 及び R^8 はそれぞれ置換基若しくは置換原子を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 M は金属原子を示す。)

で表わされるジチオフェノレート系錯体を含有する光学記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明はジチオフェノレート系錯体及び同錯体を含有する光学記録媒体に関する。

(従来の技術)

レーザーを用いる光学記録は、高密度の情報記録保存及び再生が可能なために、近年、特に開発

が望まれている。そして、光学記録の一例としては光ディスクがあげられる。

一般に、光ディスクは、円形の基体に設けられた薄い記録層に、1 μm 程度に集束したレーザー光を照射し、高密度の情報記録を行なうものである。

その記録は、照射されたレーザーエネルギーの吸収により、その個所に生じた記録層の分解、蒸発、溶解等の熱的変形が生成することにより行なわれる。また、その記録された情報の再生は、レーザー光により変形が起きている部分と、起きていない部分の反射率の差を読み取ることにより行なわれる。

したがって、記録媒体としては、レーザー光のエネルギーを効率よく吸収する必要があるために、記録に使用する特定波長のレーザー光に対する吸収が大きいこと、情報の再生を正確に行なうために、再生に使用する特定波長のレーザー光に対する反射率が高いことが必要である。

従来、この種の光学記録媒体としては、種々の化合物を用いたものが知られている。

ーティングが容易である反面において、耐光性及び再生光による劣化しやすい問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

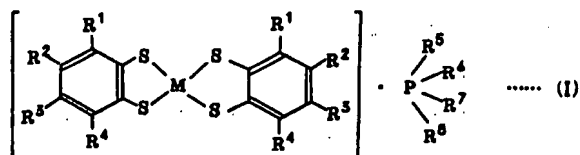
本発明は、有機溶媒に対する溶解性が高く、塗布によるコーティングが容易で、しかも耐光性及び再生光に対する耐性に優れた色素を提供すること、及び同色素を含有する光学記録媒体を提供することを目的とするものである。

(b) 発明の構成

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は前記の問題点を解決するために種々研究を重ねた結果、特定の化学構造を有する新規なジチオフェノレート系錯体がその目的に適することを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明のジチオフェノレート系錯体は、一般式



たとえば、特開昭55-97033号公報には、基板上にフタロシアニン系色素の単層を設けたものが開示されている。しかし、フタロシアニン系色素は感度が低く、分解点が高くて蒸着しにくい等の問題点があり、さらに有機溶媒に対する溶解性が著しく低く、塗布によるコーティングに使用できない問題点がある。

また、特開昭58-83344号公報にはフェナレン系色素を、特開昭58-224793号公報にはナフトキノン系色素を記録層として設けたものが開示されている。しかし、これらの色素は蒸着しやすい利点がある反面において、反射率が低いという問題点がある。反射率が低いとレーザー光により記録された部分と未記録部分との反射率にもとづくコントラストが低くなり、記録された情報の再生が困難となる。

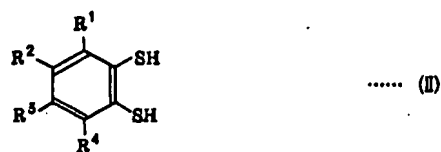
また、特開昭59-24692号公報、特開昭59-67092号公報、特開昭59-71895号公報には、シアニン系色素を記録層に設けたものが開示されている。しかし、このような色素は塗布によるコ

(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び R^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ 及び R^8 はそれぞれ置換基若しくは置換原子を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 M は金属原子を示す。)

で表わされる錯体である。

また、本発明の光学記録媒体は、前記一般式(I)で表わされるジチオフェノレート系錯体を含有する光学記録媒体である。

本発明の前記一般式(I)で表わされるジチオフェノレート系錯体は、たとえば一般式



[式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び R^4 は、それぞれ前記一般式(I)におけるそれらと同一のものを示す。]

で表わされるジチオール誘導体と、一般式



(式中、Mは前記一般式(I)におけるMと同一のものを示し、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。)

て表わされる金属ハロゲン化物とを反応させたのち、さらに一般式



[式中、 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ 及び R^8 はそれぞれ前記一般式(I)におけるそれらと同一のものを示し、Xは前記一般式(W)におけるXと同一のものを示す。]

て表わされるホスホニウム塩を反応させることにより製造することができる。

前記一般式(I)又は(II)における $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び R^4 の具体例としては、水素原子、塩素原子や臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等のアルキル基があげられる。

また、前記一般式(I)又は(IV)における $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ 及び R^8 の具体例としては、置換基若しくは置

換原子を有していてもよいアルキル基、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基があげられる。そのアルキル基の置換基若しくは置換原子としては、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ基、塩素原子や臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基等のアリール基、1,3-ジオキサン等のヘテロ環基、カルボキシ基、エチレン基等があげられる。そして、アリール基の有しうる置換基としてはアルキル基があげられる。

また、前記一般式(I)又は(II)におけるMで示される金属原子としては、たとえばNi, Cu, Zn, Pb, Co, Pt, Au, Fe等があげられる。

また、前記一般式(I)で表わされる本発明のジチオフェノレート系錯体の具体例としては、たとえばビス(1,2-ジチオフェノレート)ニッケルメチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルエチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1,4-ジメチル-2,3-ジチオフェノレート)ニッケル(n)ブ

チルトリフェニルホスホニウム、ビス(1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ジチオフェノレート)ニッケル(n)オクチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-クロロ-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルメトキシエチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1,2,3,4-テトラクロロ-5,6-ジチオフェノレート)ニッケルメチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)コバルトメチルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)白金テトラ(n)ブチルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)パラジウムトリメチルフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)金メチルトリシクロヘキシルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)フェロメチルトリ-p-トリルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルアリルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルベンジ

ルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルプロモプロピルトリフェニルホスホニウム、ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケル-4-カルボキシブチルトリフェニルホスホニウム等があげられる。

本発明のジチオフェノレート系錯体(I)は広範囲の種々の溶媒に対して可溶である。たとえばクロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、ジブロムエタン、テトラクロルエタン等の含ハロゲン炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；メタノール、エタノール、メチルセルソルブ等のアルコール系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素系

溶媒；ジメチルスルホキシドなどに可溶である。

本発明のジチオフェノレート系錯体(I)は、光学記録媒体用の色素として優れているし、また一重項酸素クエンチャーとしての作用があり、したがってシアニン系色素等の耐光性向上剤としても使用することができる。

次に、本発明の光学記録媒体は、前記一般式(II)で表わされるジチオフェノレート系錯体(I)を含有する媒体であるが、以下その一例として光ディスクについて主として詳述する。

本発明の光学記録媒体用の基板としては、使用するレーザー光に対して透明又は不透明のいずれであってもよい。基板の材質としては、ガラス、プラスチック、紙、板状若しくは箔状の金属等の、一般にこの種の記録媒体用の支持体を使用できるが、安全性、経量性等の点からしてプラスチックが好ましい。その基板用のプラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、

スピナー法で成膜する場合の回転数は500～5000rpmが好ましく、スピンコート後の場合によっては加熱或いは溶媒蒸気にあてるなどの処理を行なってもよい。

本発明の記録媒体層には、前記錯体(I)に、必要に応じて他の色素を併用することができる。他の色素としては、たとえばスクアリウム系色素、トリアリールメタン系色素、アゾ系色素、シアニン系色素、シアニン系色素、インドフェノール系色素があげられる。

記録媒体層を形成せしめるための塗布方法としては、前記のスピナー法以外に、たとえばドクターブレード法、キャスト法、浸漬法なども使用することができる。塗布溶液用の溶媒としては、たとえばプロモホルム、ジプロモエタン、エチルセロソルブ、キシレン、クロロベンゼン、シクロヘキサノン等があげられ、特に沸点が120～160℃の範囲の溶媒が好適に使用される。

本発明の記録媒体は、記録層を基板の両面に設けてもよいし、片面だけに設けてもよい。

ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂等があげられる。

これらの基板上にジチオフェノレート系錯体(I)を含有する記録媒体層を形成せしめる成膜方法としては、基板上にジチオフェノレート系錯体(I)を真空蒸着する方法、錯体(I)の溶媒溶液、又は錯体(I)とバインダー樹脂との混合溶媒溶液を基板上に塗布する方法、これらの溶液に基板を浸漬する方法等があるが、本発明の錯体(I)が溶媒に対する溶解性に優れているので、溶媒溶液又はバインダー樹脂との混合溶媒溶液を塗布又は浸漬する方法、特にスピナー法で塗布する方法が好ましい。

その場合に使用するバインダー樹脂としては、たとえばポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。バインダー樹脂とジチオフェノレート系錯体(I)との比率は、樹脂に対する錯体(I)の比率で10重量%以上が望ましい。

本発明の記録媒体への記録は、基体の両面又は片面に設けられた記録層に、1μm程度に集束したレーザー光、好ましくは半導体レーザー光を当てることにより行なわれる。レーザー光の照射された部分には、分解、蒸発、溶融等の記録層の熱的変形が生じ、記録されることになる。

記録された情報の再生は、レーザー光により熱的変形が起きている部分と、起きていない部分との反射率の差を読み取ることにより行なわれる。

記録媒体の記録及び再生に使用される光源のレーザーとしては、He-Neレーザー、Arレーザー、半導体レーザー等の各種のレーザーがあるが、価格、大きさなどの点で、半導体レーザーが特に好ましい。半導体レーザーとしては、中心波長830nm、中心波長780nmのもの、そしてそれより短波長のもを使用することができる。

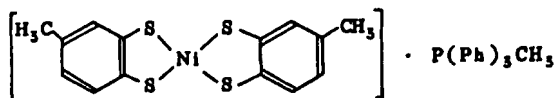
(実施例)

以下に、実施例をあげてさらに詳述する。

実施例1

金属カリウム0.26gを無水エタノール15ml

に溶解し、その中に攪拌しながらトルエン-3,4-ジチオール 0.5 g を加え、次いでメチルトリフェニルホスホニウムプロミド 1.1 g を加え、室温下で1時間攪拌したのち、氷水で冷却してから濾過、乾燥して構造式



を有するビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルメチルトリフェニルホスホニウムを得た。この化合物は融点が143~144℃であり、クロロホルム中での λ_{max} が874 nmであった。

この化合物をテトラクロルエタンに溶解して、2.0重量%溶液とし、スピナー法(回転数1000 rpm)によりメタクリル樹脂基板上に塗布し、膜厚が900 Åの薄膜を形成せしめた。この薄膜の最大吸収波長は920 nmであり、ピークは巾が広がった。

Neatly
Resin
Substrate

第 1 表

実施例	製造したジチオフェノレート系錯体名	λ_{max} (アセトン中) (nm)
1	ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケル-アミルトリフェニルホスホニウム	875
2	ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケル-ブチルトリフェニルホスホニウム	875
3	ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート)ニッケルメトキシメチルトリフェニルホスホニウム	873
4	ビス(1,2-ジチオフェノレート)ニッケルメトキシエチルトリフェニルホスホニウム	873
5	ビス(1,2-ジチオフェノレート)ニッケルイソメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウム	874
6	ビス(1,4-ジメチル-2,3-ジチオフェノレート)ニッケルヘキシルトリフェニルホスホニウム	876
7	ビス(1,2,3,4-テトラクロロ-5,6-ジチオフェノレート)ニッケルエチルトリフェニルホスホニウム	880

この薄膜に、中心波長830 nmの半導体レーザー光を出力4 mWで、ビーム径約1 μmで照射したところ、巾約1 μm、ピット長約2 μmの輪郭の極めて明瞭な孔(ピット)が形成され、その記録は耐光性及び再生光に対する耐性が良好であった。

実施例2~7

実施例1に記載の方法に準じて、第1表に示す種々のジチオフェノレート系錯体を製造した。得られた各錯体のアセトン中での λ_{max} は第1表に示すとおりであった。

第1表に示す実施例2~9において製造した各錯体を使用し、実施例1に準じて薄膜を形成し、実施例1と同様に半導体レーザーによる記録を行ったところ、いずれも明瞭なピットが形成され、耐光性及び再生光に対する耐性が良好であった。

(e) 発明の効果

本発明のジチオフェノレート系錯体は有機溶媒に対する溶解性に優れ、塗布による記録層の形成が容易であり、しかも得られる記録層は耐光性及び再生光に対する耐性に優れている。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 中 谷 守 也

